

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-47421

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月26日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 12/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数11(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-201595

(22)出願日 平成 3 年(1991) 8 月12日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 小川 昌彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 野矢 重人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 栗野 重孝

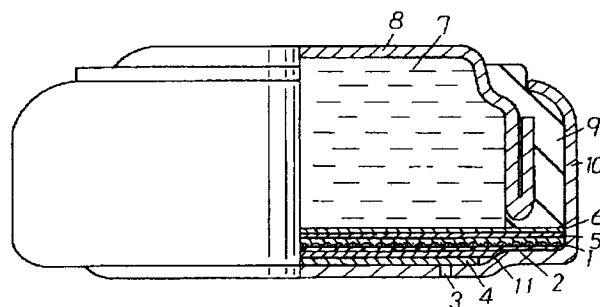
(54)【発明の名称】 酸素透過性複合膜およびその複合膜を有する電池

(57)【要約】

【目的】 酸素ガスはよく透過し、水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制する酸素透過性複合膜およびその複合膜により放電性能のよい空気または燃料電池を提供する。

【構成】 通気性の微細多孔体、例えばフッ素樹脂膜にポリホスファゼンの誘導体の膜を複合した複合膜 11 を、空気取り入れ孔 3 を有する電池容器の内面とガス拡散を行う酸素極 (空気極) 1 との間に介在させた電池。

- 1 酸素極 (空気極)
- 2 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 多孔膜
- 11 複合膜



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 通気性の微細多孔体にポリホスファゼンの誘導体の膜を複合した酸素透過性複合膜。

【請求項 2】 通気性の微細多孔体がフッ素樹脂を主成分とする高分子物質多孔性体である請求項 1 記載の酸素透過性複合膜。

【請求項 3】 ポリホスファゼンの誘導体は、アルキル、チオール、アミン、アルコールの群から選ばれた誘導体のうちの 1 つである請求項 1 または 2 記載の酸素透過性複合膜。

【請求項 4】 ポリホスファゼンの誘導体は、アルキルが n -ブチル、チオールが n -ブチルチオールまたはイソブチルチオール、アミンがアニリン、アルコールがトリフルオロエタノールである請求項 3 記載の酸素透過性複合膜。

【請求項 5】 酸素を活物質とするガス拡散電極と、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器を備え、前記ガス拡散電極の空気取り入れ側と前記電池容器の内面との間に、通気性の微細多孔体にポリホスファゼンの誘導体の膜を複合した酸素透過性複合膜を介在させた電池。

【請求項 6】 酸素透過性複合膜を、空気取り入れ孔を有する電池容器の内面に当接し、前記酸素透過性複合膜の通気性の微細多孔体側を、直接ガス拡散電極に接触した請求項 5 記載の電池。

【請求項 7】 酸素透過性複合膜を、空気取り入れ孔を有する電池容器の内面に当接し、前記酸素透過性複合膜のポリホスファゼンの誘導体の膜側を、直接ガス拡散電極に接触した請求項 5 記載の電池。

【請求項 8】 酸素透過性複合膜を、通気性の微細多孔体の両面にポリホスファゼンの誘導体の膜を複合して構成した請求項 5 記載の電池。

【請求項 9】 通気性の微細多孔体がフッ素樹脂を主成分とする高分子物質多孔性体である請求項 5, 6, 7 または 8 記載の電池。

【請求項 10】 ポリホスファゼンの誘導体が、アルキル、チオール、アミン、アルコールの群から選ばれた誘導体のうちの 1 つである請求項 5, 6, 7, 8 または 9 記載の電池。

【請求項 11】 ポリホスファゼンの誘導体は、アルキルが n -ブチル、チオールが n -ブチルチオールまたはイソブチルチオール、アミンがアニリン、アルコールがトリフルオロエタノールである請求項 10 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸素透過性膜およびその酸素透過性膜によって捕集される酸素を活物質に用いるガス拡散電極を備える電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ガス拡散電極を備え、酸素を活物質とする電池としては、空気電池、燃料電池などがある。そし

2

てその電解質には、アルカリ性、中性、酸性の液体または固体の電解質が使用される。

【0003】 とくに、液体を電解質として使用する電池においては、ガス拡散電極（酸素極）より、内部の電解液の蒸気圧に応じて水蒸気の出入りがあり、電池内電解液の濃度変化、体積変化が起こり、これが電池諸特性に影響を与えていた。ボタン形電池を例にとり、図 2 を参照して以下にその状況を説明する。

【0004】 図 2 において、1 は酸素極（空気極）、2 はガスは透過し拡散性はあるが、液体の透過は阻止するポリテトラフルオロエチレン製多孔質の撥水膜、3 は外部からの空気取り入れ孔、4 は酸素極 1 の支持と空気の拡散を行う多孔膜、5, 6 は共にセパレータで水酸化カリウム水溶液と汞化亜鉛粉末との混合体からなる負極 7 と酸素極 1 との間に介在されるものである。8 は負極容器、9 は絶縁ガスカート、10 は前記空気取り入れ孔 3 を設けた正極容器である。そして一般にアルカリ電解液には水酸化カリウム水溶液を使用し、その濃度は 30 乃至 35 % である。このため、相対湿度が 47 乃至 59 % より高いと、外部の湿気を取り込み電解液濃度の低下と体積膨脹とが起こり、放電性能の低下、電解液の漏液を生じていた。一方、相対湿度が 47 乃至 59 % より低い場合には電解液の蒸発が起こり、内部抵抗の増大や放電性能の低下をもたらしていた。したがって、環境雰囲気によって著しい影響を受けやすいため長期保存後の特性に問題があり、空気電池や燃料電池はある特定の分野に使用されるにとどまり、汎用化には問題があった。

【0005】 この課題を解決するために、従来例えば、空気孔周辺の一部に電解液と反応する物質を挿入し、電池外部への電解液漏出を防止したり、あるいは紙または不織布などの電解液吸収材を設けて、電池外部への電解液漏出を防止すること、さらには空気孔を極端に小さくして酸素の供給量を制限してまでも、水蒸気や炭酸ガスの電池内部への侵入を防止するなどの提案がなされている。しかし、いづれの手段も漏液防止や放電性能、とくに長期間での性能に大きな課題を残していた。これらの主要原因は空気中の水蒸気の電池内への侵入による電解液の希釈と体積膨脹、および炭酸ガスの侵入による炭酸塩の生成に基づく放電反応の阻害と空気流通経路の閉塞によるもので、外気が低湿の場合には逆に電解液中の水分の蒸発が性能低下の原因となっていた。この原因を取り除くため、水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、選択的に酸素を優先して透過する膜、例えばポリシロキサン系の無孔性の均質な薄膜や金属酸化物、あるいは金属原子を含有する有機化合物の薄膜と適宜な多孔質膜とを一体化させた膜を介して空気を酸素極に供給する手段が提案されていた。しかしながら、上記目的に沿って、充分に有効な酸素ガスを透過し、水蒸気、炭酸ガスの透過を阻止することが充分な膜がないことから、結局このような膜を使用した電池では、満足な放電性能が得られず、長

3

期の使用や貯蔵に耐えられないという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来には、大気中の水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、かつ酸素ガスはよく透過する機能をもった酸素透過性膜が提供できなかったという点である。

【0007】従って、酸素透過性膜を使用しようとする電池では貯蔵性、長期使用における性能が充分でなく、低負荷から高負荷に至る放電条件で満足な放電性能が得られなかったという点である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、大気中の水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、大気中の酸素ガスはよく透過する機能をもつ酸素透過性膜を提供するために、通気性の微細多孔体にポリホスファゼンの誘導体の膜を複合したものである。

【0009】そしてこの酸素透過性複合膜を、電池容器に設けた空気取り入れ孔の内面と、電池内部のガス拡散電極との間に介在させることにより、優れた電池を提供したものである。

【0010】

【作用】一般にホスファゼン系高分子はポリプロピレン、ポリビニルアルコールなどの高分子物質より低いガラス転移温度を示すものが多く、このため、シロキサン系高分子物質と同様に高い酸素透過性を示すことが知られている。また、ホスファゼン系高分子物質はシロキサン系高分子物質よりも耐アルカリ性に優れている。上述のように、本発明は、ポリホスファゼンの酸素透過性が高いことと、耐アルカリ性に優れていることに着目し、通気性の多孔体例えば多孔性高分子物質膜に塗布などによりポリホスファゼンの誘導体の膜を複合させたものである。従って良好な酸素透過速度と、水蒸気や炭酸ガスを大気から遮断する効果をともに満足すべき状態でもっており、電池に使用した場合、実用的な電池に要求される高負荷放電性能と、高湿度や低湿度の雰囲気下で長時間放電した場合の性能もともに満足することとなる。

【0011】

【実施例】以下に本発明の一実施例を示す。

【0012】（実施例1）ヘキサクロシクロホスファゼン5g、p-トルエンスルホン酸0.1gおよび硫酸カルシウム0.01gを1、2、4-トリクロロベンゼン4ミリリットル中に加え、不活性ガス雰囲気下、210℃に加熱する。溶液が粘性を帯びた時点で加熱を止め、室温まで冷却する。この溶液を乾燥させたn-ヘプタン溶液中に注ぎ、ポリジクロロホスファゼンを沈澱させた

4

後、ポリマーをろ別し、乾燥させる。得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶解し、アニリン及びトリエチルアミンを等量加えたテトラヒドロフラン溶液に徐々に添加した後、一昼夜、室温でかくはんすることにより、ポリジクロロホスファゼンにアミノ基を導入する。この溶液を水に注ぎ、ポリマーを沈澱させ、ろ別及び乾燥後、ポリアミノホスファゼンが得られる。このようにして合成したポリアミノホスファゼンをテトラヒドロフランに溶解し、この溶液を多孔性フッ素樹脂膜に適量塗布した後、乾燥させ、複合膜を得る。

【0013】（実施例2）テトラヒドロフラン溶液中で、イソブチルチオールと水素化ナトリウムまたは金属ナトリウムを反応させ、ナトリウムイソブチルチオレートとし、この溶液にポリジクロロホスファゼンのテトラヒドロフラン溶液を徐々に添加した後、24時間、溶媒還流条件下、かくはんすることにより、ポリジクロロホスファゼンにスルフィド基を導入する。この溶液を水に注ぎ、ポリマーを沈澱させ、ろ別及び乾燥後、ポリホスファゼンが得られる。得られたポリマーを使い、実施例1と同様の方法で複合膜を得る。

【0014】（実施例3）実施例2におけるイソブチルチオールを、n-ブチルチオールとしたものを実施例3とする。

【0015】（実施例4）n-ブチルリチウムとポリジクロロホスファゼンを反応させ、ポリジクロロホスファゼンにアルキル基を導入した後、実施例2と同様の方法で精製、及び製膜して複合膜を得る。

【0016】（実施例5）実施例2におけるイソブチルチオールをトリフルオロエタノールとしたものを実施例5とする。

【0017】（実施例6）実施例2におけるイソブチルチオールをイソアミルアルコールとしたものを実施例6とする。

【0018】（実施例7）実施例2におけるイソブチルチオールをイソブチルアルコールとしたものを実施例7とする。

【0019】（比較例1）多孔性フッ素樹脂膜のみを用いたものを比較例1とする。

【0020】以上の実施例1～7までの7種類の複合膜と比較例1の膜の酸素透過速度を差圧式ガス透過率測定装置（柳本製作所（株）製、GTR-10XD）を用いて測定し、水蒸気の透過速度をJIS-Z0208に準じたカップ法により測定した結果を表1に示した。

【0021】

【表1】

	酸素透過速度	水蒸気透過速度	分離比
比較例 1	7.0×10^{-2}	7.0×10^{-2}	1.0
実施例 1	2.1×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.9
実施例 2	4.6×10^{-4}	8.5×10^{-5}	5.4
実施例 3	4.2×10^{-4}	9.6×10^{-5}	4.4
実施例 4	4.0×10^{-4}	7.7×10^{-5}	5.2
実施例 5	4.4×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.6
実施例 6	1.0×10^{-4}	8.7×10^{-4}	0.15
実施例 7	1.6×10^{-4}	9.3×10^{-4}	0.17

単位：ml (STP)/cm²・cmHg・sec

【0022】なお、表中の分離比は（酸素の透過速度）／（水蒸気の透過速度）であり、水蒸気に対する酸素の選択透過性を示すものである。

【0023】アルキル、チオール、アミン、あるいはトリフルオロエタノール誘導体を使った実施例 1～5 と実施例 6，7 を比較すると、いずれの実施例も酸素の透過性は同程度であるが、実施例 6，7 は実施例 1～5 と比べた場合には水蒸気透過性が 10 倍前後大きく、酸素と水蒸気

の分離比も 0.15～0.17 と低い。しかし、実施例 6，7 に示すものでも従来の比較例に比べれば水蒸気透過性は非常に低い。

【0024】以上のように本実施例によれば、ポリホスファゼンのアルキル、チオール、アミン、フッ素化アルコールの各誘導体を夫々多孔性フッ素樹脂膜に塗布した複合膜を作製することにより、電池用としての酸素透過性能と同時に、水蒸気を大気から遮断する効果もともに有する膜を得ることができる。

【0025】また、本発明の効果を確認するために、実施例 1～7 で作製した複合膜を使用した電池と、複合膜

を使用していない電池（比較例 1）を試作し、評価、検討した。実施例においては試験の便宜上、ボタン形電池を構成した。まず、複合膜を使用していない比較例 1 の場合は前記した図 2 と全く同一に構成した。本発明の実施例である複合膜を使用した電池も図 2 とほぼ同様であるが、図 1 に示すようにポリテトラフルオロエチレン製の多孔質膜の撥水膜 2 と酸素の拡散を行う多孔膜 4 との間にそれぞれの実施例の複合膜 1 が介在した構成としたものである。試作した電池の寸法は直径 11.6mm、総高 5.4mm であり、比較的高負荷（75Ω）で 20℃、常湿（60%RH）での連続放電により電池内への空気中の酸素の取り込み速度の充足性を評価し、比較的低負荷（3kΩ）で 20℃、高湿度（90%RH）、および低湿度（20%RH）での長期間連続放電により、長期の放電期間中における雰囲気からの水蒸気の電池内への取り込みや電池内の水分の蒸発、及び炭酸ガスの取り込みなど電池性能への影響度を評価した。表 2 に試作電池の内訳を示す。

【0026】

【表 2】

	常湿・重負荷試験		高湿・軽負荷試験		低湿・軽負荷試験	
試験項目	放電時間 (hr)	平均作動 電圧(V)	放電時間 (hr)	重量変化 (mg)	放電時間 (hr)	重量変化 (mg)
比較例 1	15.2	1.17	250	+ 104	230	- 112
実施例 1	15.2	1.16	1170	+ 9	1180	- 4
実施例 2	15.4	1.17	1180	+ 10	1190	- 4
実施例 3	15.3	1.16	1180	+ 11	1180	- 4
実施例 4	15.2	1.16	1180	+ 10	1180	- 5
実施例 5	15.3	1.16	1160	+ 12	1170	- 7
実施例 6	15.1	1.16	560	+ 30	570	- 90
実施例 7	15.1	1.16	560	+ 30	570	- 90

【0027】表 2 において放電終止電圧はいずれも 0.9 V であり、重量変化は放電試験前後の増減を示しており、主として放電中の水分の取り込み、あるいは蒸発の多少を示唆する数値である。これらの電池の特性を複合膜を使用していない比較例 1 と対比すると最も端的に本発明の効果が説明できる。まず 20℃、常湿での高負荷試験では放電期間が短く、水分の取り込みや蒸発の影響や炭酸ガスの影響が少ないので、電池の性能は酸素の供給速度が十分であれば水分や炭酸ガスの透過阻止はあまり考慮する必要がない。したがって、このような条件では比較例 1 でも本発明の実施例と変らぬ特性が得られる。

【0028】しかし、軽負荷放電の場合は本発明の実施例は比較例に比し放電期間が長い。しかも外気が高湿度あるいは低湿度の場合に酸素の供給速度よりも水分や炭

酸ガス、特に水分の透過防止が優れた電池特性を得ることができ、水分や炭酸ガスの透過阻止機能をもたない比較例 1 の電池は水分の枯渇、あるいは水分の過剰取り入れによる漏液による空気孔の閉塞などにより、放電途中で電圧が低下し、高負荷試験で得られた放電容量の一部に相当する容量が得られるに過ぎない。また、放電途中での漏液は実用面で致命的な問題であることはいうまでもない。これに対し、実施例とくに 1～5 はきわめて優れた性能を示し、これらは重負荷試験の放電容量とほぼ等しい容量が得られている。これらの傾向は試験雰囲気が高湿度、低湿度、いずれの場合とも同様である。このことは、実施例の場合、複合膜の水分の透過阻止効果が十分に発揮されていることを示している。

【0029】以上を総合して、多孔性フッ素樹脂膜にポリホスファゼンのアルキル、チオール、アミンまたはフ

9

フッ素化アルコール誘導体を塗布した酸素透過性複合膜を用いた試作電池は、重負荷特性、軽負荷特性とも優れ、外部雰囲気の変化に対しても良好であり、優れた電池を提供できることが結論できる。なお、実施例では複合膜が空気取り入れ孔側に当接された場合について示したが、逆にガス拡散電極側に当接させた場合でもまたその両者を兼ねた場合でもほぼ同一の結果となることを確認している。また、本発明の複合膜 11 を上記実施例では電池容器との間に空気拡散用の多孔膜 4 を介して設置したが、本発明の複合膜 11 の機械的強度が十分な場合は、前記空気拡散用の多孔膜 4 を除いても電池特性の差異はない。さらに、上記実施例では本発明の複合膜を酸素極との間に酸素極を支持する多孔膜を介して設置したが、酸素極の強度が十分であれば前記支持用多孔質膜の撥水膜 2 は不要にでき、その場合にも電池特性は変わらない。また、塩化アンモニウム、塩化亜鉛などの中性塩水溶液を電解液に用いた空気亜鉛電池に対しても、実施例で示したアルカリ性の電解液に用いた電池と同様の効果があることも確認しており、実施例と同様の理由で本発明の作用を説明できる。

【0030】

【発明の効果】以上のように本発明は、通気性の多孔体例えば多孔性フッ素樹脂膜に、ポリホスファゼンのアルキル、チオール、アミンまたはアルコールとくにフッ素化アルコールなどの誘導体を塗布することにより、酸素

10

透過能と同時に、水蒸気や炭酸ガスの大気からの透過を遮断する効果を併せ有する優れた酸素透過性複合膜を実現できるものである。以上の説明で明かなように、本発明による酸素透過性複合膜を電池に使用すれば、中性もしくはアルカリ性の水溶液を電解液とする電池の重負荷から軽負荷にわたる広い範囲で優れた実用性能と、優れた耐漏液性、長期貯蔵性を具備させることができるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

10 【図 1】 本発明の実施例の検討に用いたボタン形空気亜鉛電池の半截側断面図

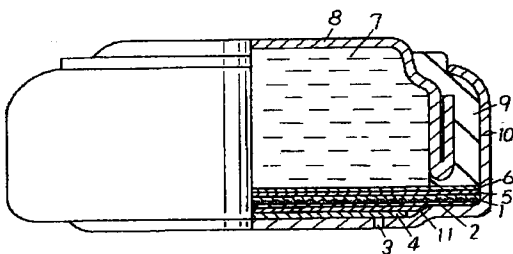
【図 2】 複合膜を使用していない従来のボタン形空気亜鉛電池の半截側断面図

【符号の説明】

- 1 酸素極（空気極）
- 2 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 多孔膜
- 5, 6 セパレータ
- 7 負極
- 8 負極容器
- 9 絶縁ガasket
- 10 正極容器
- 11 複合膜

【図 1】

- 1 酸素極（空気極）
- 2 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 多孔膜
- 11 複合膜



【図 2】

